第 十 三 章

热力学基础

主要内容：

热力学第二定律　　两种表述

可逆过程和不可逆过程

卡诺定理 $$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \le \frac{T_1 - T_2}{T_1} \begin{cases} <（不可逆机） \\ =（可逆机） \end{cases}$$

熵（态函数）

可逆过程： $$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

不可逆过程： $$S_B - S_A > \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

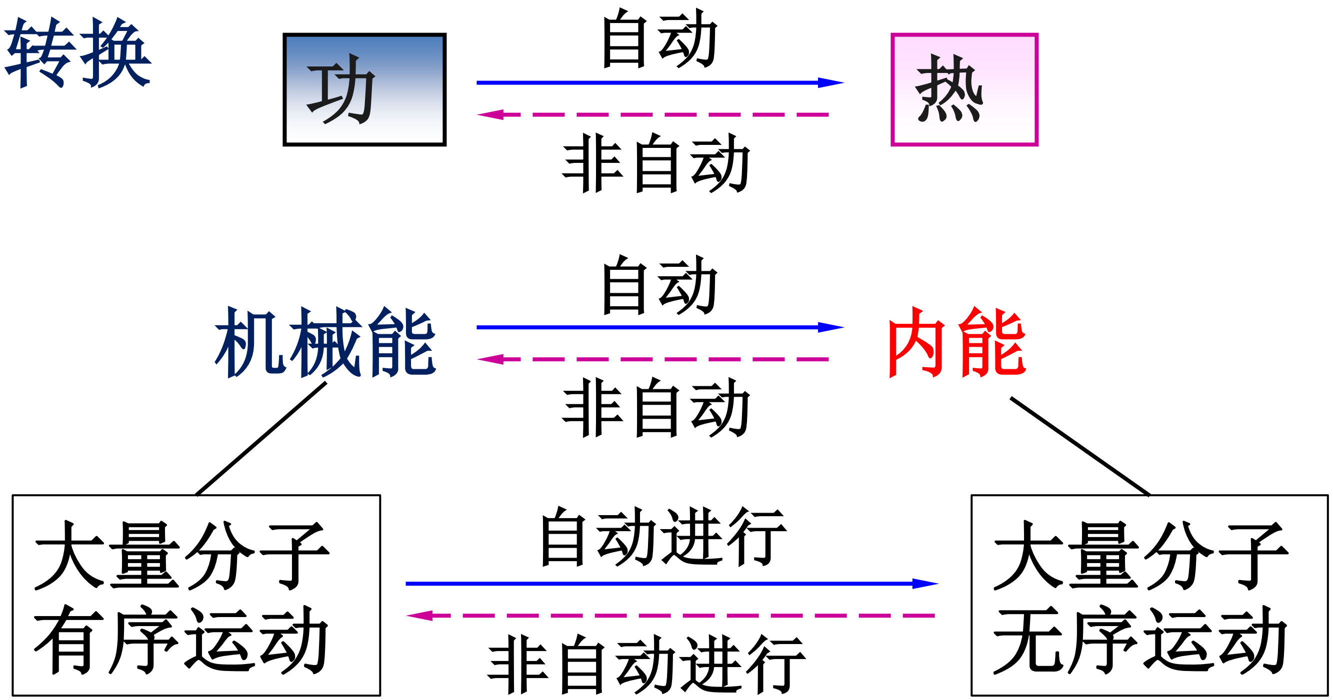
设计一个连接初末态的可逆过程，沿此可逆过程积分计算熵变。

熵增加原理：孤立系统的熵永不减少 $\Delta S \ge 0$

§13-8 热力学第二定律的统计意义

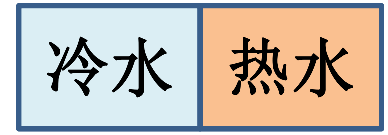
1. 熵与无序度

1) 功热转换



功热转换的自发过程总是使大量分子的运动从有序状态向无序状态转化。

2) 热传导



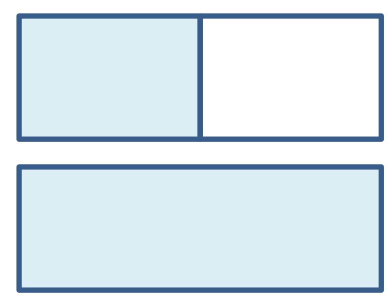
高温 $\underset{\text{非自动}}{\overset{\text{自动传热}}{\rightleftarrows}}$ 低温

非均匀、非平衡 $\underset{\text{非自动}}{\overset{\text{自动}}{\rightleftarrows}}$ 均匀、平衡

两系统可区分有序 $\underset{\text{非自动}}{\overset{\text{自动}}{\rightleftarrows}}$ 两系统不可区分无序

热传导的自发过程总是使大量分子的运动向更加无序的方向进行。

3) 气体的自由膨胀



使系统的无序性增加。

热力学第二定律的微观解释：

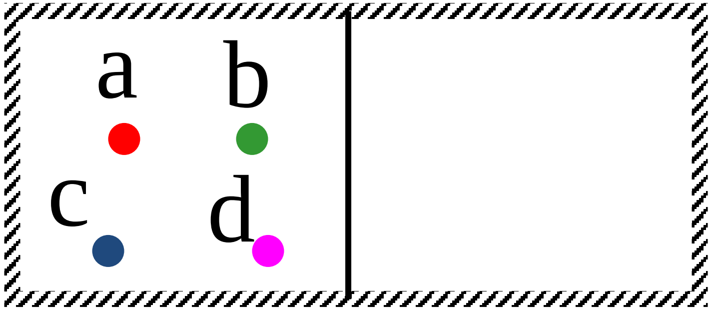
自发过程总是沿着使系统的无序度增大的方向进行。

热力学第二定律亦可表述为：孤立系统中进行的自发过程总是向着熵增加的方向进行.

在孤立系统中，系统处于平衡态时，系统的熵处于最大值，同时，系统无序度也最高，因此可以说熵是孤立系统的无序度的量度.

2. 无序度与微观状态数

以孤立系统的自由膨胀为例



一容器中有a、b、c、d四个相同分子，将容器划分为左右两个相等的子空间

假设孤立系统中任一微观状态出现的概率相同

P267表

宏观状态 (分配种类)	I		II		III		IV		V	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
	4	0	3	1	2	2	1	3	0	4
微观状态 (分子分布方式)	abcd		abc bcd cda dab	d a b c	ab ac ad bc bd cd	cd bd bc ad ac ab	a b c d	bcd cda dab abc		abcd
一个宏观状态对应的微观状态数 （**热力学概率*W***）	1		4		6		4		1	

左2右2—均匀—平衡—*W* 最大—无序度最高

热力学概率是分子热运动的系统无序度的量度.

3. 熵与热力学概率　玻尔兹曼关系式

玻尔兹曼关系式　$$\boxed{S = k\ln W}$$

熵变　$$\boxed{\Delta S = S_2 - S_1 = k\ln\frac{W_2}{W_1}}$$

说明： 1）熵增加原理　$\Delta S > 0 \Rightarrow W_2 > W_1$

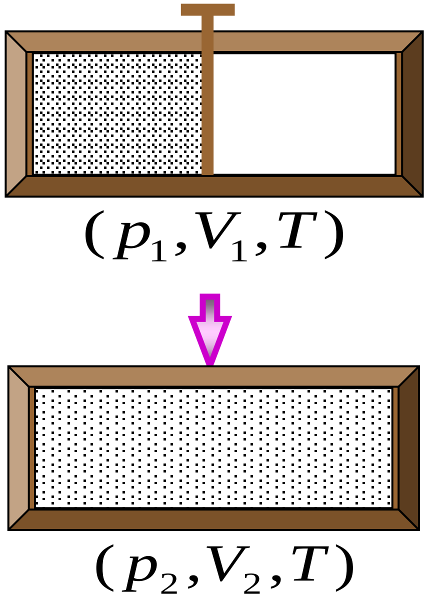
玻尔兹曼从统计意义说明自然界一切自发过程都是从小概率状态向大概率状态发展。

2）存在“涨落”

3）克劳修斯熵只对平衡态有意义，玻尔兹曼熵对系统任意宏观态均有意义。

4）目前，熵已渗透到生物学、化学、经济学、社会学、生命、信息、资源、环境等领域。

例 求理想气体绝热自由膨胀过程的熵变.



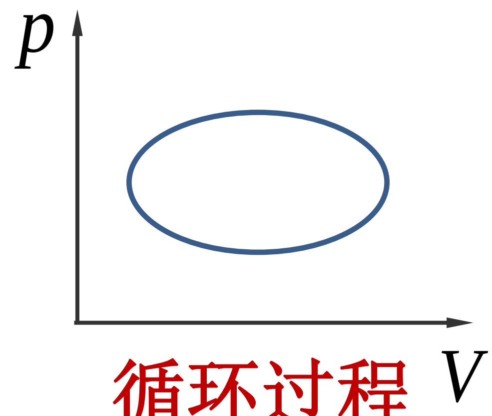
热力学小结

(1) 热力学第一定律 $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}W = \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V$

过程	特征	过程方程	W	ΔE	Q	C_m
等体	$\mathrm{d}V = 0$	$pT^{-1} = C$	0	$\nu C_{V,m}\Delta T$	ΔE	$\frac{i}{2}R$
等压	$\mathrm{d}p = 0$	$VT^{-1} = C$	$p\Delta V$ $\nu R\Delta T$	$\nu C_{V,m}\Delta T$	$\nu C_{p,m}\Delta T$	$\frac{i+2}{2}R$
等温	$\mathrm{d}T = 0$	$pV = C$	$\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	0	W	∞
绝热	$\mathrm{d}Q = 0$	$pV^{\gamma} = C$ $V^{\gamma-1}T = C'$ $p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = C''$	$-\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T$ $\frac{p_1V_1 - p_2V_2}{\gamma - 1}$	$\nu C_{V,m}\Delta T$	0	0

(2) 循环过程

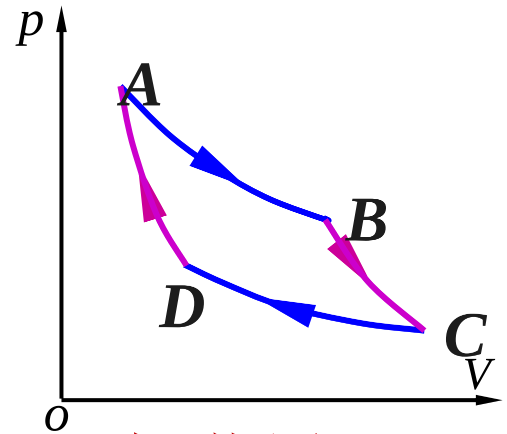
热机效率：$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$



循环过程

制冷系数：$e = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

卡诺热机的效率：$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$



卡诺制冷机的制冷系数：$e = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

卡诺循环

卡诺定理 $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \le \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ $\begin{cases} <（不可逆机） \\ =（可逆机） \end{cases}$

(3) 热力学第二定律　两种表述

孤立系统自发过程：　非平衡态 → 平衡态

$\boxed{\Delta S \geq 0}$

宏观：不可逆过程，熵增加

微观：无序度增大

热力学概率增大

(4) 熵变的计算

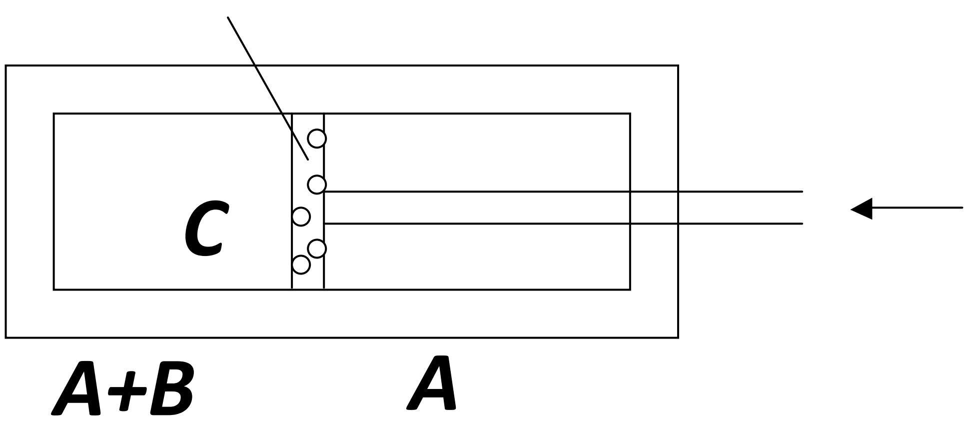
a. 可逆过程：
$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

b. 不可逆过程：
$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

设计一个连接初末态的可逆过程，沿此可逆过程积分计算熵变。

c. 玻尔兹曼关系式 $S = k \ln W$

例. **一个能透热的容器，盛有各为1mol的*A*、*B*两种气体，*C*为具有分子筛作用的活塞，能让*A*种气体自由通过，不让*B*种气体通过，活塞从容器的一端移到容器的一半时，设过程中温度保持不变，则*A*、*B*两种气体各自的熵变为多少?**



讨 论

1）*p*-*V*图上两条绝热线能否相交？

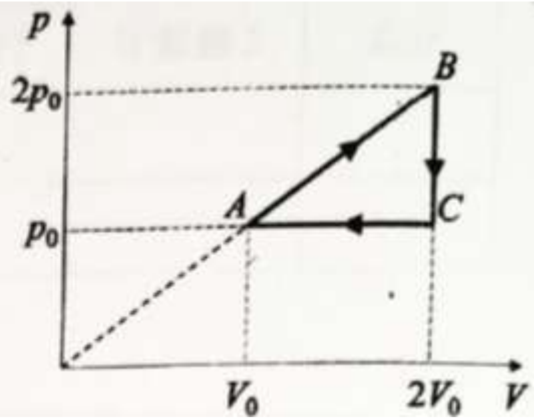
2）*p*-*V*图上两条等温线能否相交？

3）一条等温线和两条绝热线能否构成一个闭合曲线？

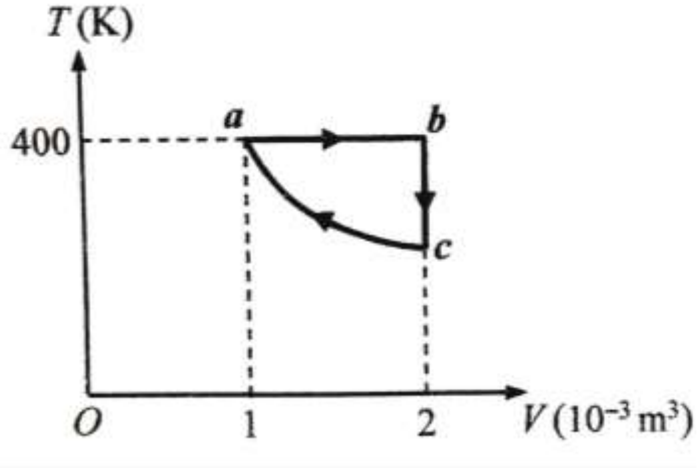
4）*p*-*V*图上一条等温线能否与一条绝热线有两个交点？

今日作业：

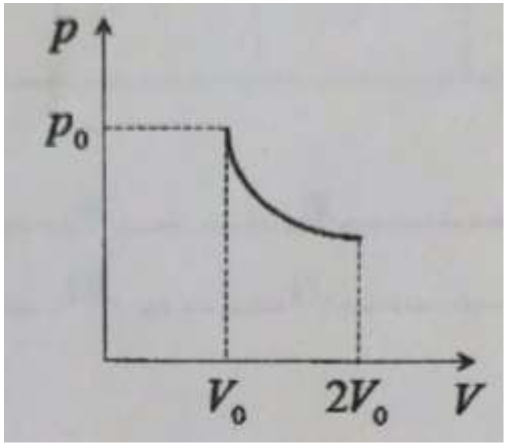
1. 如图所示，一定量（刚性）双原子分子理想气体经历的循环过程由直线过程AB、等体过程BC和等压过程CA构成的。求：(1)理想气体在AB过程中内能的该变量ΔE、对外界做的功W和从外界吸收的热量Q；(2)在一个循环中理想气体对外界所做的功；(3)循环的效率; (4)AB过程的摩尔热容



2. 1mol刚性双原子分子理想气体，其循环过程的T-V曲线如图。已知ca为绝热过程，求：(1)c点的热力学温度；(2)经过一个循环，系统对外界所作的净功；(3)工作在该循环下热机的效率。



3. 一定量的单原子分子的理想气体经历准静态过程$pV^2=$常数，体积变为原来的两倍。已知p_0和V_0，求（1）整个过程中，气体对外界做的功；（2）整个过程中，气体内能的改变量；（3）该过程的摩尔热容；（4）整个过程中，1mol这种气体的熵变。



课后习题13-41　一均匀细杆长L，单位长度的热容为C_l，开始时沿细杆方向温度由低到高分布，一端为T_1，一端为T_2（>T_1）。在热传导作用下，最后温度均为为$(T_1+T_2)/2$，求该过程细杆的熵变。